

FABRICABLE NON-CROSSLINKED POLYPROPYLENE RESIN FOAMED SHEET

Patent Number: JP10130412
Publication date: 1998-05-19
Inventor(s): MORITA KAZUHIKO;; WAKABAYASHI KOICHI;; ISHIKAWA KOICHI;; TAIRA AKINOBU
Applicant(s): JSP CORP
Requested Patent: ☐ JP10130412
Application Number: JP19960303828 19961030
Priority Number(s):
IPC Classification: C08J9/04
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a foamed sheet having fine cells and excellent appearance and rigidity by specifying the extrusion conditions, the die structure and the closed-cell content.

SOLUTION: This invention provides a fabricable non-crosslinked polypropylene resin foamed sheet having a density of 0.09-0.4g/cm³, a thickness of 0.5-8mm and a closed-cell rate of 70% or above, wherein the cell shape satisfies the following relationships (1) to (3) (wherein A, B and C are the mean cell diameters in the directions of thickness, extrusion and width of the sheet). To obtain a sheet which can satisfy the relationships, the temperature of the ring die at the tip of an extruder is lowered to the limit temperature at which the resin does not crystallize in an accurately controlled manner to permit the resin in a highly viscous state to pass the die, and a die in which a secondary breaker in such a form as to permit the resin to flow as a piston flow is contained and which has such a structure that the inside of the die is suddenly constricted at the lip top is used. The blowing agent is used in an amount of 0.05-0.5mol when it is a volatile one, and in an amount of about 0.03-0.45mol when it is an inorganic or a decomposable one.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130412

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 J 9/04

// C 0 8 L 23:10

識別記号

C E S

F I

C 0 8 J 9/04

C E S

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平8-303828

(22) 出願日 平成8年(1996)10月30日

(71) 出願人 000131810

株式会社ジェイエスピー

東京都千代田区内幸町2-1-1 飯野ビル

(72) 発明者 森田 和彦

栃木県宇都宮市上戸祭4-2-16

(72) 発明者 若林 功一

栃木県鹿沼市武子539-32

(72) 発明者 石川 光一

栃木県宇都宮市鶴田町3077 アクティブタウン102

(74) 代理人 弁理士 細井 勇

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成形用無架橋ポリプロピレン系樹脂発泡シート

(57) 【要約】

【課題】 成形用無架橋ポリプロピレン系樹脂発泡シートの剛性等の物性を向上させるとともに、成形性や、発泡シート自体の外観、更には得られる成形品の外観等が、従来品に比べてより優れたものとなるようにする。

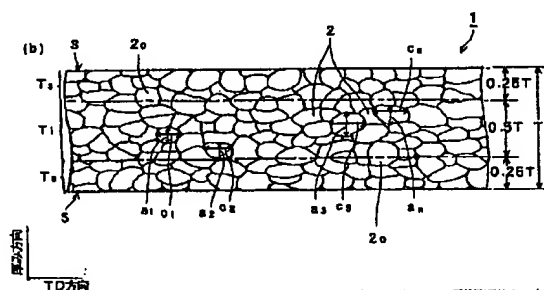
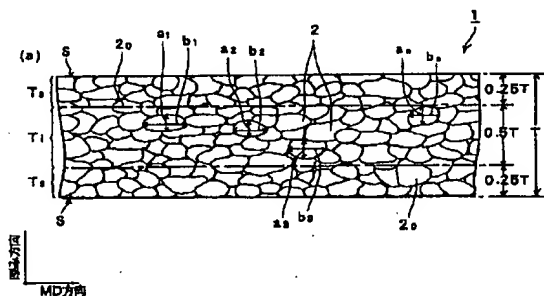
【解決手段】 密度0.09~0.4 g/cm³、厚さ0.5~8mm、独立気泡率70%以上の成形用無架橋ポリプロピレン系樹脂発泡シートにおいて、該シートの気泡形状が下記(1)~(3)式を満足するようにする。

$0.35 < A/B < 0.65$. . . (1)

$0.35 < A/C < 0.65$. . . (2)

$0.10 < A \leq 0.4$. . . (3)

〔但し、式中A、B、Cのそれぞれは、発泡シートの厚み方向、押出方向(MD方向)、幅方向(TD方向)における平均気泡径であり、その単位はmmである。〕



1: 成形用無架橋ポリプロピレン系樹脂発泡シート

2: 気泡

【特許請求の範囲】

【請求項1】密度 $0.09 \sim 0.4 \text{ g/cm}^3$ 、厚さ $0.5 \sim 8 \text{ mm}$ 、独立気泡率70%以上の成形用無架橋ポリプロピレン系樹脂発泡シートであり、気泡形状が下記(1)～(3)式を満足することを特徴とする成形用無架橋ポリプロピレン系樹脂発泡シート。

$$0.35 < A/B < 0.65 \quad \dots (1)$$

$$0.35 < A/C < 0.65 \quad \dots (2)$$

$$0.10 < A \leq 0.4 \quad \dots (3)$$

〔但し、式中A、B、Cのそれぞれは、発泡シートの厚み方向、押出方向(MD方向)、幅方向(TD方向)における平均気泡径であり、その単位はmmである。〕

【請求項2】発泡シートの表面から該シートの全厚みの25%以内の表層部に存在する気泡について、発泡シートの厚み方向、押出方向(MD方向)、幅方向(TD方向)における平均気泡径をそれぞれA1、B1、C1とし、且つ発泡シートの表面から該シートの全厚みの25%を越える内層部に存在する気泡について、発泡シートの厚み方向、押出方向(MD方向)、幅方向(TD方向)における平均気泡径をそれぞれA2、B2、C2としたときに、下記(4)～(6)式を満足する請求項1記載の成形用無架橋ポリプロピレン系樹脂発泡シート。

$$0.8 < A1/A2 \leq 1.2 \quad \dots (4)$$

$$0.8 < B1/B2 \leq 1.2 \quad \dots (5)$$

$$0.8 < C1/C2 \leq 1.2 \quad \dots (6)$$

【請求項3】発泡シートの幅方向(TD方向)に沿って厚みを測定したときに、幅方向(TD方向)にわたって一方の片側端部から他方の片側端部へ100mmの間隔で区画されるそれぞれの範囲内での最大厚み(T_0)と最小厚み(T_1)との比(T_0/T_1)が0.90以上である請求項1又は2記載の成形用無架橋ポリプロピレン系樹脂発泡シート。

【請求項4】少なくとも片面に、厚さ $200 \mu\text{m}$ 以下の無機フィラー含有量5～70重量%の樹脂シートを積層してなる請求項1、2又は3記載の成形用無架橋ポリプロピレン系樹脂発泡シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は成形用無架橋ポリプロピレン系樹脂発泡シートに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来より、特定のポリプロピレン系樹脂を用いた高密度から低密度の発泡体が得られている。そのなかでも密度 0.09 g/cm^3 以上の発泡シートは、主に成形用発泡シートとして使用されており、このような成形用の発泡シートには印刷適性や、得られる成形品の外観の美しさが要求される。

【0003】しかしながら、これまで知られているポリプロピレン系樹脂発泡シートは、成形用発泡シートの大

部分を占めるポリスチレン系樹脂等からなる発泡シートと比較して気泡がやや粗く外観に難があるという欠点があった。しかも、ポリプロピレン系樹脂はポリスチレン系樹脂等と比べて発泡時の熔融粘性が低いため、外観良化のために気泡を細かくしていくと高い独立気泡率を維持することができず、また、シートの厚み方向の気泡径は小さくなるものの、気泡形状がシートの厚み方向に短い扁平な楕円状となり剛性の不十分なシートとなってしまうという問題を有していた。

【0004】更に、ポリプロピレン系樹脂を用いて発泡シートを得るにあたり、発泡シートは環状ダイスから円筒状に押出発泡され、マンドレルと称される円柱状冷却装置の円柱側面上を通過させ、その後、円筒状の発泡体をシート状に切り開くことにより製造するのが一般的であるが、その際、発泡シートの気泡を細かくしようとすると、発泡速度が速くなり環状ダイスから押し出された樹脂は、急激に三次元的に発泡が起こり、ダイス径よりも大きな径を有する円筒状の発泡体となる。そこで、ダイス径と円筒状発泡体の径との差により、あたかもギャザースカートのように円筒状発泡体がダイスにより絞られたように発泡体押出方向に流れる多数本のシワが円筒状発泡体の周面に発生し(このシワをコルゲートと称する)、これに起因するシートの厚みムラや気泡の不均一性がシートの幅方向に生じてしまうという問題もあった。また、押出機の環状ダイスを支える二次ブレーカーの柱が樹脂の流路に位置してこの二次ブレーカーにより押出機内で樹脂が遮られてしまうため、その部分の厚みが出にくく発泡シートに厚みムラが生じてしまうという問題もあり(この厚みムラをブレーカーマークと称する)、これも発泡シートの幅方向の厚みの均一性を阻害する一因となっていた。そして、このようなコルゲートやブレーカーマークによりシートの幅方向に不均一な性状を持つ発泡シートを熱成形すると、厚みの薄い部分が特に伸ばされて成形されるため、得られる成形品は外観や剛性に欠けるものとなっていた。

【0005】ところで、上記のようなブレーカーマークを解決するために、本出願人は特開平5-338055号にて、二次ブレーカーの下流側のダイス内の一部に絞りを設ける方法を採用した。しかしながら、このようなダイス内の絞りはダイス部の圧力を上昇させるため、押出機からの樹脂の吐出量を一定の範囲に制限する必要がある。このため、ポリプロピレン系樹脂を用いて発泡シートを得るには、押出機からの樹脂の吐出量を一定の範囲に押さえる必要があり、また、コルゲートの対策が不十分であるため、気泡を細かくすることが難しく、このような制限下で得られたポリプロピレン系樹脂発泡シートは、汎用されている成形用発泡シートと比較すると、印刷適性や外観の美しさについては未だ十分に満足できるものではなく、また、生産性についても改善の余地が残されていた。

【0006】そこで本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、特定の押出条件と特定の構造のダイスを採用することで、気泡が細かく、外観や剛性にも優れるポリプロピレン系樹脂発泡シートを得ることができ、特にこのようなポリプロピレン系樹脂発泡シートにおいて、その密度、厚さ、独立気泡率を特定するとともに、気泡形状も特定の形状となるようにすることによって発泡シートの剛性等の物性が向上し、成形性や、発泡シート自体の外観、更には得られる成形品の外観等も、従来より知られているポリプロピレン系樹脂発泡シートに比べてより優れたものとなることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、

① 密度 $0.09 \sim 0.4 \text{ g/cm}^3$ 、厚さ $0.5 \sim 8 \text{ mm}$ 、独立気泡率 70% 以上の成形用無架橋ポリプロピレン系樹脂発泡シートであり、気泡形状が下記(1)～(3)式を満足することを特徴とする成形用無架橋ポリプロピレン系樹脂発泡シート。

$$0.35 < A/B < 0.65 \quad \dots (1)$$

$$0.35 < A/C < 0.65 \quad \dots (2)$$

$$0.10 < A \leq 0.4 \quad \dots (3)$$

〔但し、式中A、B、Cのそれぞれは、発泡シートの厚み方向、押出方向(MD方向)、幅方向(TD方向)における平均気泡径であり、その単位はmmである。〕

② 発泡シートの表面から該シートの全厚みの 25% 以内の表層部に存在する気泡について、発泡シートの厚み方向、押出方向(MD方向)、幅方向(TD方向)における平均気泡径をそれぞれA1、B1、C1とし、且つ発泡シートの表面から該シートの全厚みの 25% を越える内層部に存在する気泡について、発泡シートの厚み方向、押出方向(MD方向)、幅方向(TD方向)における平均気泡径をそれぞれA2、B2、C2としたときに、下記(4)～(6)式を満足する上記①記載の成形用無架橋ポリプロピレン系樹脂発泡シート。

$$0.8 < A1/A2 \leq 1.2 \quad \dots (4)$$

$$0.8 < B1/B2 \leq 1.2 \quad \dots (5)$$

$$0.8 < C1/C2 \leq 1.2 \quad \dots (6)$$

③ 発泡シートの幅方向(TD方向)に沿って厚みを測定したときに、幅方向(TD方向)にわたって一方の片側端部から他方の片側端部へ 100 mm の間隔で区画されるそれぞれの範囲内での最大厚み(T_m)と最小厚み(T_1)との比(T_1/T_m)が 0.90 以上である上記①又は②記載の成形用無架橋ポリプロピレン系樹脂発泡シート。

④ 少なくとも片面に、厚さ $200 \mu\text{m}$ 以下の無機フィラー含有量 $5 \sim 70$ 重量%の樹脂シートを積層してなる上記①、②又は③記載の成形用無架橋ポリプロピレン系樹脂発泡シート。を要旨とする。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面に基づき詳細に説明する。

【0009】図1(a)は本発明成形用無架橋ポリプロピレン系樹脂発泡シートの押出方向(以下、MD方向という)に沿う厚み方向断面、図1(b)は本発明成形用無架橋ポリプロピレン系樹脂発泡シートの幅方向(以下、TD方向という)に沿う厚み方向断面を、それぞれ表す、顕微鏡拡大写真に基づく模式図であり、本発明発泡シートの気泡形状について説明するための図である。

【0010】図中、1は本発明発泡シート、2は気泡を表す。また、 $a(a_1, a_2, a_3, \dots, a_n)$ は各々気泡2の発泡シート1の厚み方向の径、 $b(b_1, b_2, b_3, \dots, b_n)$ は各々気泡2の発泡シート1のMD方向の径、 $c(c_1, c_2, c_3, \dots, c_n)$ は各々気泡2の発泡シート1のTD方向の径をそれぞれ表す。

【0011】本発明において、MD方向とは、発泡シート1を押出機を用いて得る場合の樹脂の押し出される方向をいい、TD方向とは、押出方向に対して幅なりの方向をいう。また、発泡シート1の厚み方向、MD方向、TD方向は、それぞれ互いに直交する。

【0012】本発明発泡シート1は、 a の平均である $[(a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n)/n]$ を A と置き換え、 b の平均である $[(b_1 + b_2 + b_3 + \dots + b_n)/n]$ を B と置き換え、 c の平均である $[(c_1 + c_2 + c_3 + \dots + c_n)/n]$ を C と置き換えて表したときに(但し、平均気泡径 A, B, C は任意の 50 以上($n \geq 50$)の気泡についての平均値であり、 A, B, C の単位はmmとする)、 A, B, C が下記(1)～(3)式を満足する気泡形状を有する。

$$0.35 < A/B < 0.65 \quad \dots (1)$$

$$0.35 < A/C < 0.65 \quad \dots (2)$$

$$0.10 < A \leq 0.40 \quad \dots (3)$$

【0013】このとき $A/B, A/C$ の少なくともいずれか一方が 0.35 以下であると、発泡シート1の剛性が不十分となってしまう、 $A/B, A/C$ の少なくともいずれか一方が 0.65 以上であるような発泡シートは、気泡の断面形状が円に近いものは気泡形状としては理想的でバランスのとれた機械的物性が期待できるが、平均気泡径 A が上記(3)式の範囲内で気泡断面形状が円に近い発泡シートを得ようとする場合、樹脂の発泡温度、気泡調整剤の添加量を調整すると、コルゲートや厚みムラが発生し、成形性にも劣るものになってしまう。また、 A が 0.1 以下となると、発泡シート1の独立気泡率を 70% 以上に維持するのが困難となり、発泡シートの二次発泡性が低下して成形性が悪化し、また、剛性等の機械的物性も低くなる。 A が 0.4 を超えるものは気泡が粗く発泡シート1の外観が悪化してしまうという不具合が生じる。本発明において、 $A/B, A/C$ のそれぞれの好ましい範囲は、 $0.45 < A/B < 0.5$

5、 $0.45 < A/C < 0.55$ である。また、Aの好ましい範囲は $0.15 < A < 0.3$ である。

【0014】本発明においては、気泡2の各々においては、必ずしも上記条件式を満足する必要はない。即ち例えば、必ずしも $0.35 < a_1/b_1 < 0.65$ 、 $0.35 < a_1/c_1 < 0.65$ 、 $0.10 < a_1 \leq 0.40$ である必要はない。また、本発明においては、各気泡2ごとの、〔(発泡シート1の厚み方向の径)/(発泡シート1のMD方向の径)〕の値の、全気泡の平均値が、 0.35 よりも大きく 0.65 よりも小さいというものでもなく、また各気泡2ごとの、〔(発泡シート1の厚み方向の径)/(発泡シート1のTD方向の径)〕の値の、全気泡の平均値が、 0.35 よりも大きく 0.65 よりも小さいというものでもない。即ち、 $0.35 < [(a_1/b_1) + (a_2/b_2) + (a_3/b_3) + \dots + (a_n/b_n)]/n < 0.65$ ではなく、また、 $0.35 < [(a_1/c_1) + (a_2/c_2) + (a_3/c_3) + \dots + (a_n/c_n)]/n < 0.65$ ではない。

【0015】尚、各気泡の $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n, b_1, b_2, b_3, \dots, b_n, c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$ (n は50以上)の値は、図2に示すような、厚み方向、MD方向、又はTD方向の、各気泡に対する接線の最大接線間隔を採用するものとする。また、各気泡2の厚み方向、MD方向、TD方向のそれぞれの径は、例えば、発泡シート1のMD方向に沿う厚み方向断面、及び発泡シート1のTD方向に沿う厚み方向断面のそれぞれの顕微鏡拡大写真を得、得られた写真をもとに求めることができる。

【0016】更に本発明では、図1に示すように発泡シート1の両表面S、Sの各々から該シート1の全厚みTの25%以内の $0.25T$ の厚みの部分を表層部Ts、Tsとし、発泡シート1の両表面S、Sの各々から該シート1の全厚みTの25%を超える $0.5T$ の厚みの部分を内層部Tiとしたときに、表層部Ts、Tsと内層部Tiのそれぞれに存在する気泡について別々に、前述したのと同様にして平均気泡径を求め、表層部Tsに存在する気泡について、発泡シート1の厚み方向、MD方向、TD方向における平均気泡径をそれぞれA1、B1、C1とし、且つ内層部Tiに存在する気泡について、発泡シート1の厚み方向、MD方向、TD方向における平均気泡径をそれぞれA2、B2、C2としたときに、A1、B1、C1、A2、B2、C2が、下記(4)～(6)式を満足する気泡形状を有しているのが好ましい。

$$0.8 < A1/A2 \leq 1.2 \quad \dots (4)$$

$$0.8 < B1/B2 \leq 1.2 \quad \dots (5)$$

$$0.8 < C1/C2 \leq 1.2 \quad \dots (6)$$

【0017】尚、本発明において、図1における気泡2₀のように、発泡シート1の両表面S、Sの各々から発

泡シート1の全厚みTの各々25%の位置上、即ち表層部Tsと内層部Tiとに跨がって気泡が存在する場合、気泡2₀の断面積の50%を超える部分が表層部Ts側に位置すれば、この気泡は表層部Tsに存在するものとし、気泡2₀の断面積の50%を超える部分が内層部Ti側に位置すれば、この気泡は内層部Tiに存在するものとする。

【0018】上記(4)～(6)式を満足する気泡形状を有する発泡シート1は、発泡シート1の表層部Tsと内層部Tiとで気泡形状にバラツキが少なく、発泡シート1の厚み方向に気泡が均一となり、より成形性に優れたものとなる。また、発泡シート1の厚み方向に気泡が均一であれば、発泡シート1の剛性がよりいっそう向上する。これに対して、上記(4)～(6)式を満たさないものは、表層部Tsに存在する気泡が、内層部Tiに存在する気泡に比べて横偏平となっていたり、イレギュラー的に小さい気泡が多く混在するというように、表層部Tsと内層部Tiとでの気泡形状にバラツキが多く、発泡シート1の厚み方向における気泡の均一性が損なわれ、このような発泡シートは、熱成形時にシートの表面ヤケが発生し易くなってしまふ。本発明では、 $A1/A2 \leq 1.10$ 、 $0.82 < B1/B2 \leq 1.10$ 、 $0.82 < C1/C2 \leq 1.10$ の範囲にあるのがより好ましく、特に好ましくは $0.84 < A1/A2 \leq 1.05$ 、 $0.84 < B1/B2 \leq 1.05$ 、 $0.84 < C1/C2 \leq 1.05$ である。

【0019】本発明の成形用ポリプロピレン系樹脂発泡シート1は、密度 $0.09 \sim 0.4 \text{ g/cm}^3$ 、厚さ $0.5 \sim 8 \text{ mm}$ 、独立気泡率70%以上である。本発明において、発泡シート1の密度が 0.09 g/cm^3 未満であると、保形性に乏しく曲がり易いため充分な剛性が得られない。また密度が 0.4 g/cm^3 を超えると剛性が強すぎて緩衝性に劣るものとなると共に、断熱性に劣るものとなってしまう。

【0020】特に本発明において、発泡シート1の密度は、 $0.11 \sim 0.3 \text{ g/cm}^3$ であるのが好ましい。この範囲であれば、剛性と緩衝性とのバランスがとれ、発泡シートとしての使用に好適な充分な剛性と、適度な緩衝性及び成形性等の良好な二次加工性を併せ持った発泡シートとすることができる。

【0021】また、本発明において、発泡シート1の厚さが 0.5 mm に満たないと、断熱性の点で好ましくなく、 8 mm を超えると成形性の点で好ましくない。また、独立気泡率が70%に満たないと、十分なシート剛性得られなくなってしまう。本発明において、発泡シート1の好ましい厚みは $1.5 \sim 3.0 \text{ mm}$ であり、独立気泡率は75%以上であるのが好ましい。

【0022】本発明の発泡シート1は、特定の密度、厚み、独立気泡率を有し、且つ気泡形状が前述した条件を

満足する、従来と比較して厚み方向に長く、より球形に近い気泡形状となっているので、成形性に優れたものであるのみならず、高い剛性と優れた緩衝性を同時に備えたものであると共に、外観、圧縮強度、曲げ強度に優れたものである。

【0023】また、本発明発泡シート1は、TD方向に沿ってその厚みを測定したときに、図3に示すように一方の片側端部から他方の片側端部へ100mmの間隔で区画されるそれぞれの範囲 α 、 β 、 γ 、 \dots に発泡シート1をTD方向に区画し(但し、図3に示すように100mmに満たないあまりの部分 η は無視するものとする)、上記範囲 α 、 β 、 γ 、 \dots のそれぞれでの発泡シート1の最大厚み(T_m)と発泡シート1の最小厚み(T_1)との比(T_1/T_m)が0.90以上、好ましくは0.92以上となるように、厚みムラが少ないものであるのが好ましい。

【0024】100mm毎に区画された各範囲 α 、 β 、 γ 、 \dots における発泡シート1の最大厚み(T_m)と発泡シート1の最小厚み(T_1)との比(T_1/T_m)が0.90未満となるような厚みムラがあると、熱成形時にシートの薄い部分が、シートの厚い部分よりも弱い局所的に伸ばされ、極端な場合には成形品に穴ができてしまったり、割れが生じてしまう等の不具合が生じ易く、成形性に劣ったものとなってしまう。

【0025】本発明発泡シート1の基材樹脂には、無架橋ポリプロピレン系樹脂が用いられる。該ポリプロピレン系樹脂としては、プロピレンホモポリマー又はプロピレンと他のオレフィンとの共重合体が挙げられる。プロピレンと共重合可能な他のオレフィンとしては、エチレンや、1-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3,4-ジメチル-1-ブテン、1-ヘプテン、3-メチル-1-ヘキセン等の炭素数4~10の α -オレフィンが挙げられる。上記共重合体は、ランダム共重合体であってもブロック共重合体であっても良く、更に二元系のみならず、三元系共重合体であっても良い。また、これらのポリプロピレン系樹脂は、単独で用いるのみならず、2種以上を混合して用いることもできる。

【0026】プロピレンと他のオレフィンとの共重合体を基材樹脂として用いる場合、共重合体中にオレフィンが25重量%以下、特に15重量%以下の割合で含有されているのが好ましい。共重合体中のオレフィン含有量の好ましい下限値は、1重量%である。

【0027】尚、本発明でいう無架橋とは、過酸化物、放射線による微架橋も含むものであり、ゲル分率で10重量%未満のもの、好ましくは5重量%未満、特に好ましくは実質的に0重量%のものが挙げられる。また、ゲル分率は、沸騰キシレン中で15時間抽出操作を行ない、樹脂抽出残量の樹脂抽出前重量に対する100分率として求められる。このゲル分率は0に近い程、環状ダ

イスからの押出發泡時、得られる発泡シートに樹脂の塊の発生も少なくなり外観良化につながる。

【0028】また、ポリプロピレン系樹脂には、特開平7-53797号公報に記載されているような、a)1未満の枝分かれ指数と著しい歪み硬化伸び粘度とを有するか、又はb)z平均分子量が 1.0×10^6 以上であるか、z平均分子量(M_z)と重量平均分子量(M_w)との比(M_z/M_w)が3.0以上であり且つ平衡コンプライアンス J_0 が $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ 以上であるか、単位応力あたりの剪断歪み回復 S_r/S が毎秒 $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ 以上である、上記a)又はb)の通常は固体である高分子量のゲルのないプロピレンポリマー材料を用いることもできる。

【0029】また、本発明で用いるポリプロピレン系樹脂としては、c)ドローダウン性が60m/分以下となるような物性を示すものも挙げられる。より好ましいドローダウン性は30m/分以下であり、特に好ましくは15m/分以下である。

【0030】ドローダウン性とは、図4に示す装置を用いて、230℃に加熱した熔融プロピレン系樹脂をメルトテンションテスターのノズル21(口径2.095mm、長さ8mm)よりピストン押圧速度10mm/分で、図中矢印方向に紐状に押し出し、次いで該紐状物を上記ノズルの下方に位置する張力検出プーリー22、その上方に位置する送りロール23、24、24を通過させた後、捲取りロール25で捲取る一方で捲取りロールの捲取り速度を徐々に増加させていって紐状物を切断させ、この切断時における紐状物の捲取り速度をいうものとする。尚、図示する装置において、ノズル21とプーリー22の間の距離 L_1 は250mm、プーリー22の径Rは45mm、プーリー22と送りロール23の間の距離 L_2 は90mm、送りロール23と24の間の距離 L_3 は45mm、送りロール24、24の接触面から送りロール23の上面に延ばした接線の水平面に対する角度 θ は40°である。

【0031】ドローダウン性が60m/分以下のプロピレン系樹脂は、通常の結晶性線状プロピレン系樹脂(通常は、重量平均分子量100000以上)であって、しかもその中にアタクチック分、又は/及びアイソタクチックではあるが結晶していない成分を含む樹脂(以下、この樹脂を“通常のプロピレン系樹脂”という)に対し、低温分解型の過酸化物(分解温度:室温~120℃程度)を樹脂1kg当たり通常5~50ミリモル添加して、120℃程度まで、好ましくは70~105℃程度に加熱して反応させ(通常、30~120分間)、上記通常のプロピレン系樹脂の主鎖にアタクチック又は/及び結晶していないアイソタクチック成分を分岐鎖として結合せしめる等の方法により得ることができる。

【0032】上記低温分解型の過酸化物としては、ジ(s-ブチル)ペルオキシジカーボネート、ビス(2-

エトキシ)ペルオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ-n-ブチルペルオキシジカーボネート、ジ-n-ブチルペルオキシジカーボネート、ジイソブチルペルオキシジカーボネート、t-ブチルペルオキシネオデカノアート、t-アミルペルオキシネオデカノアート、t-ブチルペルオキシヒバレート等が例示される。

【0033】プロピレン系樹脂のドローダウン性は、長鎖分岐の数や長さにより調整することができ、前述のようにして得られたドローダウン性が60m/分以下のプロピレン系樹脂は、主として主鎖の端部に長鎖分岐を有する枝分かれ状構造を有すると考えられる。一般的にいうと、長鎖分岐の数が多いほど、また分岐の長さが長いほど、ドローダウン性を示す値は低下する傾向にある。従って、所望のドローダウン性のポリプロピレン系樹脂を得るには、これらのことを考慮して反応条件を設定する必要がある。長鎖分岐を持たないか、或いは分岐を持っていても短かすぎるものや、又は、通常のプロピレン系樹脂の場合には、ドローダウン性が60m/分を上回ってしまう。

【0034】ドローダウン性が60m/分を上回る樹脂を使用して押出発泡を行なうと密度が0.09~0.4g/cm³のシート状発泡体を得ようとすると、得られる発泡シートは表面凹凸が多いため製品としての見栄えが悪く、また発泡シートの平滑性が損なわれるために二次加工性や成形性を阻害する原因ともなり商品価値のないものになってしまう。これは、ドローダウン性が60m/分を上回るプロピレン系樹脂等にあつては、発泡剤の混合量を増やしても、密度を0.45g/cm³以下にすることが困難で、また、発泡シート製造時の押出方向の張力に対し、気泡膜の強度が耐えられないため、マンドレル上でシートにTD方向に裂けが生じてしまう。それを防ぐため、樹脂温度を下げると、樹脂の結晶化がはじまり、発泡シート表面がウロコ状の凹凸となってしまうからである。

【0035】或いは、本発明で用いるプロピレン系樹脂は、d)230℃における樹脂の動的粘弾性測定によって与えられる角周波数： ω (rad/sec.)と、貯蔵弾性率： G' (dyn/cm²)との間に、 $\omega=0.1\sim 1$ の範囲において、下記近似式(7)に示す関係が成り立ち、式中の α 、 β のそれぞれが、 $0<\alpha\leq 1.00$ 、好ましくは $0.70\leq\alpha\leq 1.00$ で、且つ $3.65\leq\beta\leq 4.50$ 、好ましくは $3.85\leq\beta\leq 4.35$ である動的粘弾性挙動を示すものであっても良い。

$$\log G' = \alpha \cdot \log \omega + \beta \quad \cdots (7)$$

【0036】上記式(1)において、 α は $\log G'$ を縦軸に、 $\log \omega$ を横軸とする座標に、 $\log \omega = -1$ とその時の $\log G'$ の値及び、 $\log \omega = 0$ とその時の $\log G'$ の値の2点をプロットすることにより求められる、式(7)で示される直線の傾きであり、 β は式

(7)で示される直線が $\log \omega = 0$ の縦軸と交差する切片を示す。図5に、上記式(7)において、 α が1.00で β が3.65の直線(符号aを附して示す。)、 α が1.00で β が4.50の直線(符号bを附して示す。)をそれぞれ示す。

【0037】図5において、 $\log \omega$ の値が大きい場合、 $\log G'$ で示される動的粘弾性挙動は弾性体の性質の強い状態の樹脂の弾性率を表し、発泡工程中の押出発泡直後の気泡形成時の樹脂の挙動に相当すると考えられる。一方、 $\log \omega$ の値が小さい場合、 $\log G'$ で示される動的粘弾性挙動は粘性体の性質の強い状態の樹脂の弾性率を表し、発泡工程中の前記気泡形成後の気泡を維持するための樹脂の挙動に相当すると考えられる。ポリプロピレン系樹脂の発泡においては押出発泡における気泡形成後の気泡を維持させるために、角周波数： ω が1~0.1 (rad/sec.)に変化する際の貯蔵弾性率： G' の値及び変化率の数値を採用し特定することで優れた発泡シート1を得ることができる。

【0038】角周波数と、貯蔵弾性率とが上記式(7)に示す関係にある樹脂であっても、式(7)における α が0以下の樹脂は確認できず、 α が0.7未満の場合、 α が0に近づくに従って発泡時の気泡形成が難しくなる。一方、 α が1.00を超える樹脂の場合には低発泡倍率の発泡体しか得られない。また β が3.65未満の樹脂の場合には、得られる発泡体は独立気泡率が低く、低発泡倍率の発泡体しか得られず、 β が4.50を超える樹脂の場合には、得られる発泡体は溶解張力が強すぎるため表面凹凸が解消できず、仮りに発泡温度を高くしても気泡を維持することが難しく、結局表面状態の悪いものとなる。

【0039】また貯蔵弾性率： G' により代表される樹脂の気泡形成・維持の挙動は、 G' と同時に測定される損失弾性率： G'' により、より確実に掌握できると考えられる。つまり、 G' の値が同じポリプロピレン系樹脂であっても発泡工程における気泡形成・維持の挙動に相違が見られることがある。樹脂の性質は弾性体の性質(G' に相当)と、粘性体の性質(G'' に相当)との組み合わせと考えることができる。このため、前述のように G' が同じ樹脂でありながら気泡形成・維持の挙動に相違があるのは、損失弾性率： G'' が相違するためであると思われ、 G''/G' で表される $\tan \delta$ の値に着目した結果、角周波数： ω が0.1~1 (rad/sec.)の範囲内において、 $\tan \delta$ の値が1.25~3.50、より好ましくは1.30~2.70の間にあると、外観、発泡倍率、独立気泡率の制御がより容易となり、優れた押出発泡シートを更に容易に製造することができる。

【0040】上記樹脂の動的粘弾性は、動的粘弾性試験機(例えばレオメトリックスファーマーイースト株式会社製の動的粘弾性試験機：SR200型等)によって、応力

制御方式により、線形領域内で測定される。例えば、線形領域内での測定は応力を 5000 dyn/cm^2 とする。尚、応力制御方式での測定において、ポリプロピレン系樹脂は最大周波数 100 rad/sec まで測定を行う場合、応力が $2000\sim50000\text{ dyn/cm}^2$ であれば線形領域内となる。また言うまでもなく、線形領域とは、歪率と応力とが比例関係にある領域のこと、即ち貯蔵弾性率等の粘弾性の測定値が応力の影響を受けない範囲のことである。動的粘弾性試験では、厚さ約 2 mm の測定サンプル樹脂板を直径 25 mm の平行プレート間に挟み、 230°C に達するまで約 10 分 放置し、その後、樹脂板を僅かに押さえ付けて樹脂板と平行プレートとのなじみを良くし、更に溢れでた樹脂を削り取ってから角周波数： ω を変化させ、角周波数に対応した貯蔵弾性率： G' 及び損失弾性率： G'' を測定する。

【0041】また、 230°C という動的粘弾性の測定温度の選定は、押出発泡される溶融樹脂が発泡温度にて押出機ダイスから押出され、気泡が形成されて固化するまでの温度低下に伴う粘弾性体（ポリプロピレン系樹脂）の弾性率変化を、角周波数低下に伴う弾性率変化と対応させて求めた場合、粘弾性体の温度低下に伴う弾性率変化の挙動を顕著に表わすことのできる温度であるためである。

【0042】角周波数と貯蔵弾性率、更には $\tan\delta$ との間に上記した特定の関係を有するポリプロピレン系樹脂は、例えばポリプロピレン系樹脂を重合する際の重合触媒としてメタロセン触媒を用いるか、低分子量のポリプロピレンを含む線状ポリプロピレン系樹脂に放射線を照射する等によって適宜調製することができる。

【0043】本発明では、前述したようなa)1未満の枝分かれ指数と著しい歪み硬化伸び粘度とを有するもの、b)特定の分子量分布と特定の平衡コンプライアンス又は剪断歪み回復性を有するもの、c)特定のドロウダウン性を示すもの、或いは、d)線形領域内における動的粘弾性測定によって得られる角周波数と貯蔵弾性率との間に特定の関係が成り立つようなもの等、少なくともこれらいずれかの物性を示すポリプロピレン系樹脂が好適に用いられる。

【0044】本発明においては上記のプロピレン系樹脂を単独で用いるのみならず、必要に応じて他の樹脂を混合して用いることもできる。混合して用いる樹脂としては、例えば上記以外のプロピレン系樹脂、或いは高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレン、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体等のエチレン系樹脂、ブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂、スチレン系樹脂等が挙げられる。

【0045】このように他の樹脂を混合する場合、混合する樹脂の量は、混合後のポリマーの総重量の 40 重量

%を限度とする。

【0046】本発明の発泡シート1は、例えば、上記したようなポリプロピレン系樹脂と発泡剤とを押出機内で溶融混練した後、図6に示すように、この溶融混練物を押出機先端に取り付けた、環状のリップを有する環状ダイスを用い、このダイスのリップより押出発泡して円筒状の発泡体を得、次いでこの円筒状発泡体を切り開いてシート状とする等して容易に製造される。

【0047】円筒状発泡体を得る工程を図6に基づいて更に詳細に説明すれば、押出機3の先端に環状のリップ4を有する環状ダイス5を取り付け、このダイスのリップ4より押出発泡して、同図に示すような円筒状の発泡体6を得、次いで引き続きこの円筒状発泡体6を、該円筒状発泡体6の内側に配置したマンドレル7により発泡体6の内側から冷却すると共に、発泡体6の外面に冷却空気を吹き付ける等の手段により冷却し、その後、円筒状発泡体6を回転刃8でシート状に切り開いて発泡シートとする。尚、図中9はマンドレル支持体である。

【0048】上記において、マンドレル7の径は、得ようとする発泡シート1の幅に応じて適宜に選択できる。マンドレル7の長さは、円筒状発泡体6の冷却に充分な長さであれば任意である。押出速度（ラインスピード）は吐出量、発泡シート1の目的厚み等によって異なるが、概ね $3\sim15\text{ m/分}$ が好ましい。円筒状発泡体6の冷却温度は、上記押出速度等によって異なるが、概ね $5\sim80^\circ\text{C}$ が好ましい。冷却手段は上記した方法に限られず任意である。

【0049】本発明の発泡シート1を得るにあたり、その気泡形状を本発明で規定する特定のものとするには、例えば、この円筒状発泡体6の製造の段階で、特定の押出条件と特定の構造のダイスを採用する等すれば良い。

【0050】特定の押出条件とは、例えば、押出機先端に取り付けた環状ダイスをオイル温調で正確に温度コントロールし、樹脂の温度を結晶化が起きない限界温度まで下げ、高い粘度を保持したまま環状ダイスを通過させるというものである。

【0051】また特定の構造のダイスとは、例えば、樹脂が環状ダイスのシャフトを支持する二次ブレイカーを通過するときに樹脂の流れを遮らず、ピストンフローに近い状態を保つことができるような形状の二次ブレイカーを用いてダイスを構成するとともに、ダイス内部がリップ先端で急圧縮となり、ダイス内部の圧力が 80 kg/cm^2 未満となるような構造としたものである。

【0052】以上のような特定条件の下で円筒状発泡体6を製造することによって、気泡が略本発明における特定形状の発泡シートが得られる。

【0053】上記の如くして本発明の発泡シート1を得るにあたり、発泡剤としては、無機発泡剤、揮発性発泡剤、分解型発泡剤等を用いることができる。無機発泡剤としては、二酸化炭素、空気、窒素等が挙げられる。

【0054】揮発性発泡剤としては、プロパン、*n*-ブタン、*i*-ブタン、*n*-ブタンと*i*-ブタンとの混合物、ペンタン、ヘキサン等の鎖状脂肪族炭化水素、シクロブタン、シクロペンタン等の環状脂肪族炭化水素、トリクロロフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、1, 1-ジクロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、1, 1-ジフルオロ-1-クロロエタン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、1, 1-ジフルオロエタン、メチルクロライド、エチルクロライド、メチレンクロライド等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

【0055】更に、分解型発泡剤としては、アゾジカルボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、アゾビスイソブチロニトリル、重炭酸ナトリウム等が挙げられる。これらの発泡剤は適宜混合して用いることができる。

【0056】発泡剤の使用量は、発泡剤の種類、所望する発泡倍率等によっても異なるが、最終的に密度0.09~0.4 g/cm³の発泡シートを得るための発泡剤の使用量の目安は、樹脂1 kg当たり揮発性発泡剤で0.05~0.5モル程度、無機発泡剤で0.03~0.45モル程度、分解型発泡剤で0.03~0.45モル程度である。

【0057】本発明発泡シート1を得るに当たって、必要に応じて樹脂と発泡剤との溶融混練物中に気泡調整剤を添加することができる。気泡調整剤としてはタルク、シリカ等の無機粉末や多価カルボン酸の酸性塩、多価カルボン酸と炭酸ナトリウム或いは重炭酸ナトリウムとの反応混合物が挙げられる。気泡調整剤は樹脂100重量部当たり0.2重量部程度以下添加することが好ましい（但し、後述する、無機充填剤を樹脂に多量に含有させる場合は除く）。また、必要に応じて、更に熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤等の添加剤を添加することもできる。

【0058】また、予め樹脂中に、総重量の40重量%を限度として無機充填剤を含有させても良い。無機充填剤としては、例えばタルク、シリカ、炭酸カルシウム、クレー、ゼオライト、アルミナ、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。これらの平均粒径は1~70 μmであることが好ましい。このような無機充填剤を多く含有させた場合、得られる発泡シートは耐熱性が向上すると共に焼却処理の際の燃焼カロリーを低下させることが可能となる。

【0059】本発明では、印刷適性や、表面硬度向上、更なる曲げ強度等の剛性向上のために、発泡シート1の少なくとも片面に、無機フィラーを含有せしめた樹脂シートを積層することもできる。このような樹脂シートを積層することにより、発泡シートの剛性をより高めることができ、成形品のリップ強度を強くして、保形性、生産性の向上を図ることができる。

【0060】樹脂シートは無機フィラーを総重量に対して5~70%、好ましくは15~50重量%含有している、該無機フィラーが発泡シートの剛性向上に大きく寄与する。特に本発明の発泡シート1を用いて深絞り容器を成形する場合に顕著な効果がみられる。無機フィラー含有量が5重量%未満の場合は剛性向上効果が乏しく、70重量%を超えると成形性に悪影響を及ぼす。上記無機フィラーとしてはタルク、シリカ、炭酸カルシウム、クレー、ゼオライト、アルミナ、硫酸バリウム、ガラス等が挙げられる。

【0061】このような樹脂シートを発泡シート1に積層する場合、該樹脂シートの厚みは200 μm以下、好ましくは180 μm以下であり、厚さを200 μm以下と薄くしても発泡シート1の剛性が従来のものと比較して優れているため、十分な剛性が得られる。また、上記樹脂シートには無機フィラーが含有されているため耐熱性が向上する。樹脂シートの厚みが200 μmを超えると、成形時の加熱温度を高くしなければならず、成形性が損なわれるばかりか、成形時の加熱圧縮により成形品の密度の増加を招く虞があり、また、得られた成形品を保管する際に成形品を積み重ねた際の高さ（スタック高さ）も高くなってしまう。

【0062】樹脂シートの基材樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等を用いることができる。特にリサイクル性、接着性、耐熱性、耐油性、剛性等の点からポリプロピレン系樹脂が好ましく、発泡シート1を構成する樹脂と同種であるのがより好ましい。即ち、発泡シート1の基材樹脂がプロピレン-エチレンブロック共重合体ならば、樹脂シートの基材樹脂もプロピレン-エチレンブロック共重合体であるのが好ましい。

【0063】樹脂シートを発泡シート1に積層するにあたり、積層方法としては、エクストルージョンラミネート法、サーマルラミネート法、ホットメルト等の接着剤によるラミネート法等一般的な方法を採用することができる。

【0064】本発明発泡シート1は、真空成形、圧空成形やこれらの応用としてフリードローイング成形、プラグ・アンド・リッジ成形、リッジ成形、マッチド・ワールド成形、ストレート成形、ドレープ成形、リバースドロー成形、エアスリップ成形、プラグアシスト成形、プラグアシストリバースドロー成形等やこれらを組み合わせた方法等を用いて所望の成形品形状に成形することができる。

【0065】

【実施例】次に、具体的な実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0066】実施例1~5

基材樹脂、発泡剤及び気泡調整剤を押出機内で溶融混練

した後、押出機の先端に取り付ける2次ブレーカー及び環状ダイスの形状を適宜選択してダイス部内の圧力を80kg/cm³以下とし、上記溶融混練物を環状リップよりマンドレル上に表1に示す吐出量で押出発泡して円筒状の発泡体を得た。次いで、この円筒状発泡体をそのままマンドレル上を通過させ、これをシート状に切り開

〔基材樹脂〕

・エチレン-プロピレンブロック共重合体

MI2.0g/10分
結晶化温度126℃
融点158℃
ドローダウン性5m/分
溶融張力23g
動的粘弾性 $\alpha=0.8$ 、 $\beta=4.2$ $\tan \delta=2.1 \sim 1.5$ $(\omega=0.1 \sim 1 \text{ rad/秒})$
平衡コンプライアンス $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm/dyn}$ $(210^\circ\text{C}、100 \text{ N/m}^2 \text{ 一定、時間} 1 \sim 300 \text{ 秒})$
剪断歪み回復 $6.2 \times 10^{-5} \text{ cm/dyn}$ $(210^\circ\text{C}、剪断速度 1/秒)$
重量平均分子量 (Mw) 3.7×10^5 (※1)
Z平均分子量 (Mz) 1.2×10^6 (※1)

※1: Waters 150CV GPCを使用し、135℃トリクロロベンゼンを溶媒としてカラム Waters μ -Styrogel HT (10³、10⁴、10⁵、10⁶ Å)、溶液濃度0.2重量%、流速1ml/分の条件で測定した。)

〔発泡剤〕

・ブタン

〔気泡調整剤〕

・クエン酸モノナトリウム塩

〔押出機〕

・タンデム押出機

〔配合及び温度条件〕基材樹脂100重量部に対するブタン及びクエン酸モノナトリウム塩の配合量を表1に示した。また、押出発泡における一次ブレーカー部の温度条件も表1に併せて示した。

【0068】比較例1

実施例と同じ基材樹脂、発泡剤及び気泡調整剤を用い、

いて発泡シートを得た。このとき、ダイス部にはオイル温調機を設けて上記溶融混練物の温度を160～170℃の範囲内の特定温度に正確にコントロールした。尚、詳細は以下の通りである(実施例1～5共通)。

【0067】

表1に示す基材樹脂100重量部に対する配合及び温度条件にて押出発泡を行なった。押出機においては、通常の2次ブレーカーを用い、ダイスの一部にしぼりを取り付けた。そして、吐出量を30kg/hとして、押出発泡して得られた円筒状発泡体を切り開いて発泡シートを得た。尚、比較例1ではダイス部のオイル温調は行なわなかった。

【0069】比較例2、3

実施例と同じ基材樹脂、発泡剤及び気泡調整剤を用い、表1に示す基材樹脂100重量部に対する配合及び温度条件にて押出発泡を行なった。押出機においては、通常の2次ブレーカーとダイスを用い、吐出量を通常通り80kg/hで行なった。尚、比較例2、3ではダイス部のオイル温調は行なわなかった。

【0070】

【表1】

	発泡剤 (重量部)	気泡調整剤 (重量部)	1次ブレーカー 部の温度(℃)	吐出量 (kg/h)
実施例1	1.1	0.07	169	80
実施例2	1.8	0.064	167	80
実施例3	2.2	0.06	165	80
実施例4	2.9	0.057	164	80
実施例5	1.8	0.064	167	80
比較例1	1.8	0.035	167	30
比較例2	1.2	0.12	171	80
比較例3	2.0	0.09	169	80

【0071】実施例1～5、比較例1～3で得られた発泡シートについて、厚み、密度、気泡形状、気泡の均一性、独立気泡率、厚みムラのそれぞれを測定するとともに、成形性と発泡シートの外観について評価した。結果を表2に示す。また、図1に示す模式図は、実施例2で得られた発泡シートの断面の顕微鏡拡大写真に基づくものであり、図10は比較例3で得られた発泡シートの断

面の顕微鏡拡大写真に基づく模式図である。尚、図10(a)はMD方向に沿う厚み方向断面、図10(b)はTD方向に沿う厚み方向断面であり、図中、2'は気泡を表す。

【0072】

【表2】

	厚み (mm)	密度 (g/cm ³)	気泡形状			気泡の均一性			独立気泡 率 (%)	厚みムラ (T ₁ /T ₂)	成形性	外観
			A/B	A/C	A (mm)	A1/A2	B1/B2	C1/C2				
実施例 1	2.0	0.300	0.52	0.51	0.18	0.87	0.97	0.95	90	0.98	◎	◎
実施例 2	1.7	0.190	0.49	0.51	0.20	0.85	1.02	0.99	85	0.97	◎	◎
実施例 3	1.5	0.150	0.38	0.53	0.21	0.84	0.84	0.98	80	0.94	◎	◎
実施例 4	2.0	0.113	0.47	0.53	0.27	0.86	0.93	0.89	75	0.92	◎	◎
実施例 5	1.7	0.190	0.48	0.47	0.18	0.75	0.95	0.95	80	0.93	○	○
比較例 1	2.0	0.190	0.32	0.30	0.32	0.78	0.75	0.95	80	0.90	△	△
比較例 2	2.0	0.27	0.25	0.17	0.08	0.87	1.01	0.86	85	0.85	×	×
比較例 3	1.7	0.2	0.20	0.26	0.16	1.03	0.74	1.01	63	0.85	×	×

【0073】気泡形状は、MD方向とTD方向のそれぞれの切断断面を観察するとともに、上記各断面の厚み方向の平均気泡径A、MD方向の平均気泡径B、TD方向の平均気泡径Cを測定し、B、Cの各々に対するAの比(A/B、A/C)を求めた。各断面を観察したところ、実施例1～5の発泡シートの気泡はその形状において本発明の要件を満足していた。比較例1～3の発泡シ

ートの気泡は立てに短く横に長い扁平な形状であり、本発明の要件を満たしていなかった。

【0074】また、〔厚み方向の平均気泡径A〕/〔MD方向の平均気泡径B〕の値は、発泡シートのMD方向に沿う方向の厚み方向断面の顕微鏡拡大写真を得て、得られた写真をもと、その厚みの5倍の幅に存在する全ての気泡(n≧50)について上記各方向の径を図2に示

す通り各気泡の a 、 b の値をそれぞれの気泡毎にノギスにより測定し、こうして得られた a_1 、 a_2 、 a_3 、 \dots 、 a_n 、並びに b_1 、 b_2 、 b_3 、 \dots 、 b_n を算術平均し、そして、顕微鏡拡大写真の拡大率より厚み方向平均気泡径 A と、MD方向の平均気泡径 B 、そして、その比である A/B を求めた。

【0075】〔厚み方向の平均気泡径 A 〕／〔TD方向の平均気泡径 C 〕の値は、発泡シートのTD方向に沿う方向の厚み方向断面の顕微鏡拡大写真を得て、得られた写真をもとに、上記と同様にして各気泡の a 、 c の値をそれぞれの気泡毎に測定し、こうして得られた a_1 、 a_2 、 a_3 、 \dots 、 a_n 、並びに c_1 、 c_2 、 c_3 、 \dots 、 c_n を算術平均し、そして、顕微鏡拡大写真の拡大率より厚み方向平均気泡径 A と、TD方向の平均気泡径 C 、そして、その比である A/C を求めた。

【0076】気泡の均一性については、発泡シートのMD方向に沿う方向と、TD方向に沿う方向のそれぞれについて、厚み方向断面の顕微鏡拡大写真を得て、得られた写真をもとに、発泡体の両表面から、厚みの25%の位置に線を引き、表層部と内層部の気泡に分ける。そして、表層部に存在する気泡と、内層部に存在する気泡に

$$\text{独立気泡率 (\%)} = [Vx - Va(\rho f / \rho s)] / [Va - Va(\rho f / \rho s)] \quad \dots (8)$$

〔但し、 Vx ：発泡シートサンプルの実容積 (cm^3)、 Va ：発泡シートサンプルのみかけの容積 (cm^3)、 ρf ：発泡シートサンプルのみかけ密度 (g/cm^3)、 ρs ：樹脂の密度 (g/cm^3)である。〕

【0079】厚みムラについては、図3に示すようにTD方向に沿って一方の片側端部から他方の片側端部へ100mm毎に区画された範囲 α 、 β 、 γ 、 \dots に発泡シート1をTD方向に区画し（但し、図3に示すように100mmに満たないあまりの部分 η は無視した）、それぞれの範囲について5mmピッチで厚みを測定した。そして、その測定値から最小厚み (T_1) と最大厚み (T_m) の比 (T_1/T_m) を求めた。それぞれの範囲における T_1/T_m のうち最も小さい値を厚みムラの代表値として表2に示した。即ち、例えば範囲 α における T_1/T_m が α_0 、範囲 β における T_1/T_m が β_0 、範囲 γ における T_1/T_m が γ_0 であり、 α_0 、 β_0 、 γ_0 のうち α_0 が一番小さければ α_0 を代表値とした。

【0080】成形性については、連続成形機にて連続的に、多数個取りの成形テストをプラグアシスト真空成形により行なった。目標とするトレー状容器は図8に示すように、仕切り31の両側に収納部32、33を有する皿状の容器30であり、図8において、 $k \sim r$ の各寸法は、 k ：175mm、 l ：112mm、 m ：63mm、 n ：110mm、 o ：90mm、 p ：40mm、 q ：40mm、 r ：35mmである。成形性の評価基準、及び得られた成形品の外観の評価基準は以下の通りである。尚、図8(a)は成形品の平面図、図8(b)は成形品

についてそれぞれ別々に、上記と同様にして表層部に存在する気泡のシート厚み方向の平均気泡径 $A1$ 、MD方向の平均気泡径 $B1$ 、TD方向の平均気泡径 $C1$ 、内層部に存在する各気泡のシートの厚み方向の平均気泡径 $A2$ 、MD方向の平均気泡径 $B2$ 、TD方向の平均気泡径 $C2$ を算術平均により求め、 $A1/A2$ 、 $B1/B2$ 、 $C1/C2$ の値を算出した。

【0077】この測定を行なう際に、顕微鏡拡大写真に写るその厚み T の5倍の幅 ($T \times 5$) にある全ての気泡（図7中斜線で示す部分に存在する全ての気泡。但し、図7は発泡シート厚み方向断面を示すが、気泡の図示は省略してある）を測定対象とした。また、発泡シートの全厚みの25%の位置の線に重なる気泡については、その気泡の断面積の50%を超える部分が表層部 Ts 側に位置すれば、この気泡は表層部 Ts に存在するものとし、気泡 2_0 の断面積の50%を超える部分が内層部 Ti 側に位置すれば、この気泡は内層部 Ti に存在するものとして測定を行なった。

【0078】発泡シートの独立気泡率は、空気比較式比重計により下記(8)式により求めた。

の側面図である。

【0081】成形性の評価基準

◎ \dots 全ての成形品において厚みの不良によるスジ割れ、表面のヤケがない。

○ \dots 全ての成形品において厚み不良によるスジ割れはないが、一部の成形品に若干の表面ヤケがある。

△ \dots 一部の成形品にわずかなスジ割れと、表面ヤケがある。

× \dots 多数の成形品にスジ割れが発生している。

【0082】外観の評価基準

◎ \dots キメが細かく、気泡に張りがあり、光沢がある。

○ \dots キメが細かいが、表面に若干のシワがある。

△ \dots キメがやや粗く、表面に若干のシワが有る。

× \dots キメが粗く、表面にシワがあり、幅方向に不均一な表面状態となっていた。

【0083】密度及び厚みが略等しい実施例1と比較例2、及び実施例2と比較例3を、それぞれ対比し、その曲げ強度を測定した。表3に結果を示す。尚、発泡シートの曲げ強度は、上記の実施例及び比較例の発泡シートのそれぞれから縦25mm×横150mmで試験片を切り取り、万能試験機（株）オリエンティック社製テンシロンにて、支点間距離30mm、支持台の半径2.5

mm、ヘット速度10mm/分の条件で、MD方向及びTD方向についてそれぞれn=3でJIS-K7203に準拠して測定を行ない、MD方向の曲げ強度の平均値とTD方向の曲げ強度の平均値の算術平均値を発泡シー

トの曲げ強度とした。

【0084】

【表3】

	密度 (g/cm^3)	厚み (mm)	曲げ強度 (kg/cm^2)
実施例1	0.30	2.0	7.5
比較例2	0.27	2.0	3.6
実施例2	0.19	1.7	3.0
比較例3	0.20	1.7	1.6

【0085】表3に示したように、密度及び厚みが略一致するにもかかわらず、実施例1、2はそれぞれ比較例2、3の約2倍の曲げ強度を示した。

【0086】実施例5～8、比較例4～6

実施例2～4、比較例1～3で得られたシート状発泡体に表4に示す構成で、無機フィラー含有樹脂シートを押

出しラミネート法により積層し、その積層シートを用いて成形品を得た。無機フィラー含有樹脂シートの基材樹脂としては、30%タルク含有PPベースのマスターバッチ(JPO製、KS3268-6)を用いた。

【0087】

【表4】

	発泡シート	発泡シートの坪量 (g/m^2)	樹脂シート			全体の坪量 (g/m^2)	成形性	リップ強度 (g)
			厚さ (μm)	片面 or 両面	坪量 (g/m^2)			
実施例5	実施例2の発泡シート	325	87	片面	100	425	◎	237
実施例6	実施例2の発泡シート	"	87	両面	200	525	◎	348
実施例7	実施例3の発泡シート	225	174	片面	200	425	◎	260
実施例8	実施例4の発泡シート	225	174	片面	200	425	◎	240
比較例4	比較例1の発泡シート	325	87	片面	100	425	◎	190
比較例5	比較例2の発泡シート	540	87	片面	100	640	×	190
比較例6	比較例3の発泡シート	340	87	片面	100	440	×	175

【0088】得られた成形品は、無機フィラー含有樹脂シートの厚さが200 μm 未満の薄い物であるにもかかわらず、成形性、剛性のいずれも良好であった。尚、成形性の評価は、少なくとも無機フィラー含有樹脂シート面が内面となるようにしてトレー状容器を成形して前記と同様の評価基準で行なった。

【0089】また、成形品が実用的強度を有するか否かを判断するために、以下の方法によりリップ強度を測定した。結果を表4に併せて示す。

【0090】リップ強度の測定方法

図9(a)、(b)に示す形状の成形品40を単発成形機にてテストサンプルを作成し、図9(b)に示すようにエッジ部(図中斜線で示す)を5mmカットした。次に、図9(c)に示すように、ロードセル41と支持台42との間にエッジ部をカットした部分を上下としてサンプルを挟み込み、ロードセル41と支持台42との間隔が150mmとなった時点での圧縮強度をリップ強度として測定した。図9において、s~wの各寸法は、s:180mm、t:160mm、u:120mm、v:30mm:w:170mmである。尚、図9(a)は成

形品の断面図、図9(b)は成形品の平面図、図9(c)はリップ強度の測定方法を示す説明図である。

【0091】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の成形用無架橋ポリプロピレン系樹脂発泡シートは、密度 $0.09 \sim 0.4 \text{ g/cm}^3$ 、厚さ $0.5 \sim 8 \text{ mm}$ 、独立気泡率70%以上であるとともに、発泡シートの厚み方向、押出方向(MD方向)、幅方向(TD方向)における平均気泡径を、それぞれA、B、Cとしたときに、気泡形状が下記(1)～(3)式を満足し、従来と比較して厚み方向に長く、より球形に近い気泡形状となっているので、成形性に優れたものであるのみならず、高い剛性と優れた緩衝性を同時に備えたものであると共に、圧縮強度、曲げ強度に優れたものであるため、密度を低くしても実用的な強度が損なわれず、成形用発泡シートとして要求される剛性を十分に備えている。その上、気泡も細かいため外観も良好である。

$$0.35 < A/B < 0.65 \quad \dots (1)$$

$$0.35 < A/C < 0.65 \quad \dots (2)$$

$$0.10 < A \leq 0.4 \quad \dots (3)$$

【0092】また、本発明では上記条件に加え、表層部に存在する気泡について、発泡シートの厚み方向、押出方向(MD方向)、幅方向(TD方向)における平均気泡径をそれぞれA1、B1、C1とし、且つ内層部に存在する気泡について、発泡シートの厚み方向、押出方向(MD方向)、幅方向(TD方向)における平均気泡径をそれぞれA2、B2、C2としたときに、下記(4)～(6)式を満足するように気泡形状を特定することで、発泡シートの表層部と内層部とで気泡形状にバラツキが少なく、発泡シートの厚み方向に気泡が均一となり、より成形性に優れたものとなる。また、発泡シートの厚み方向に気泡が均一であれば、発泡シートの剛性がよりいっそう向上する。

$$0.8 < A1/A2 \leq 1.2 \quad \dots (4)$$

$$0.8 < B1/B2 \leq 1.2 \quad \dots (5)$$

$$0.8 < C1/C2 \leq 1.2 \quad \dots (6)$$

【0093】更に、本発明ではTD方向に沿って厚みを測定したときに、TD方向にわたって一方の片側端部から他方の片側端部へ100mmの間隔で発泡シートを区画したそれぞれの範囲内での最大厚み(T_1)と最小厚

み(T_2)との比(T_1/T_2)が0.90以上とすることで、熱成形時にシートの薄い部分が局部的に伸ばされる等して、成形性に劣ったものとなるというようなことがない。

【0094】また、本発明の無架橋ポリプロピレン系樹脂発泡シートの少なくとも片面に、厚さ $200 \mu\text{m}$ 以下の無機フィラー含有量5～70重量%の樹脂シートを積層すれば、発泡シートの剛性をより高めることができ、成形品のリップ強度を強くして、保形性、更には成形性、生産性の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のポリプロピレン系樹脂発泡シート(実施例2)の縦断面を示す模式図である。

【図2】本発明における気泡径の意味を説明するための図である。

【図3】本発明において発泡シートをTD方向に区画することを説明する図である。

【図4】ドロウダウン性を測定するための装置説明図である。

【図5】本発明において好適に用い得るポリプロピレン系樹脂の動的粘弾性の一例を示し、 230°C における線形領域内での動的粘弾性測定によって得られる各周波数 ω に対応した貯蔵弾性率 G' を、 $\log \omega$ を横軸とし、 $\log G'$ を縦軸とする座標にプロットした曲線を近似した直線である。

【図6】本発明のポリプロピレン系樹脂発泡シートの製造工程の一部を示す概念図である。

【図7】実施例、比較例において測定対象とした気泡部分を示す説明図である。

【図8】実施例、比較例において成形性の評価するために得た成形品を示す説明図である。

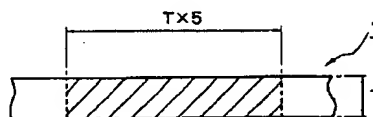
【図9】実施例、比較例において成形品のリップ強度を測定するために得た成形品を示す説明図、及びリップ強度の測定方法を示す説明図である。

【図10】従来のポリプロピレン系樹脂発泡シート(比較例3)の縦断面図を示す模式図である。

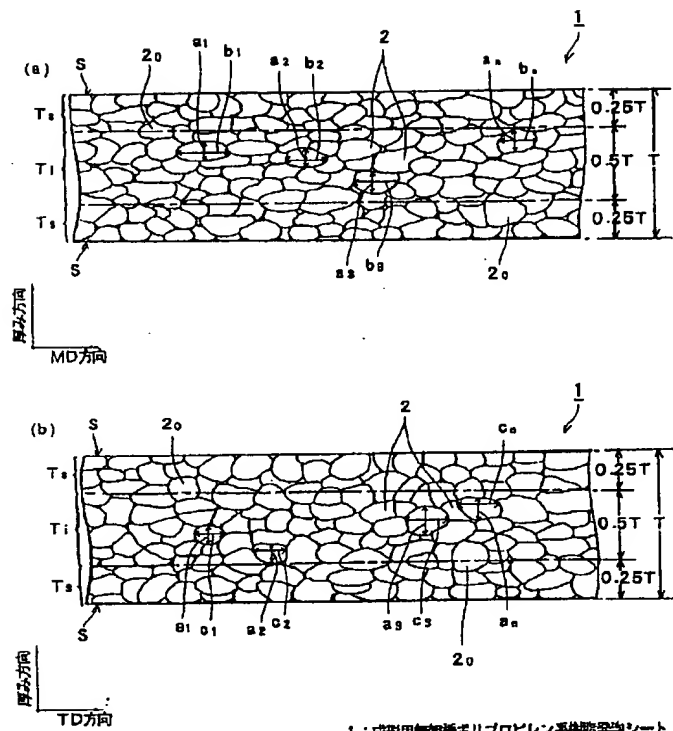
【符号の説明】

- 1 無架橋ポリプロピレン系樹脂発泡シート
- 2 気泡

【図7】

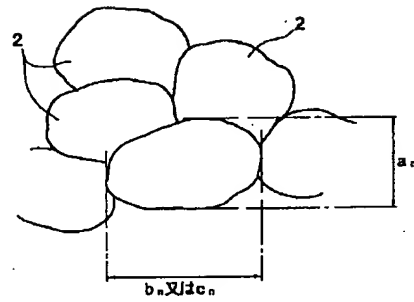


【図1】

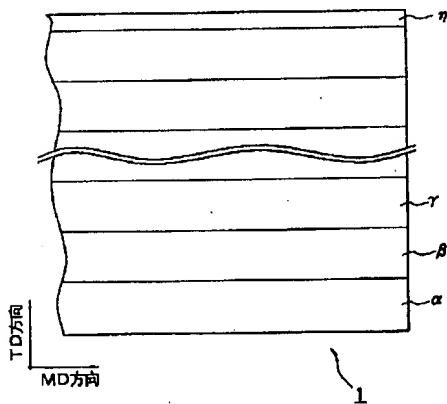


1: 成形用無架橋ポリプロピレン系発泡シート
2: 気泡

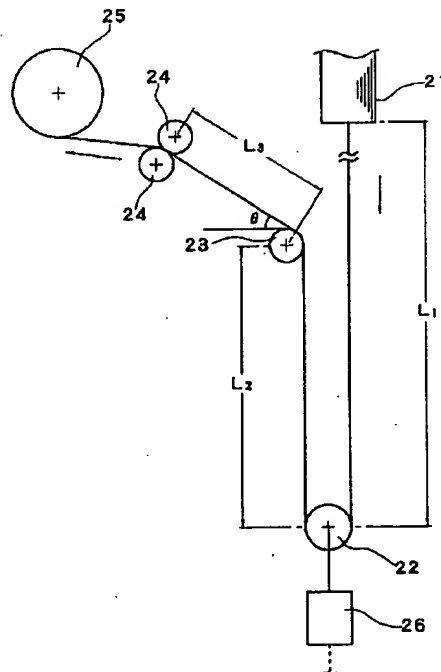
【図2】



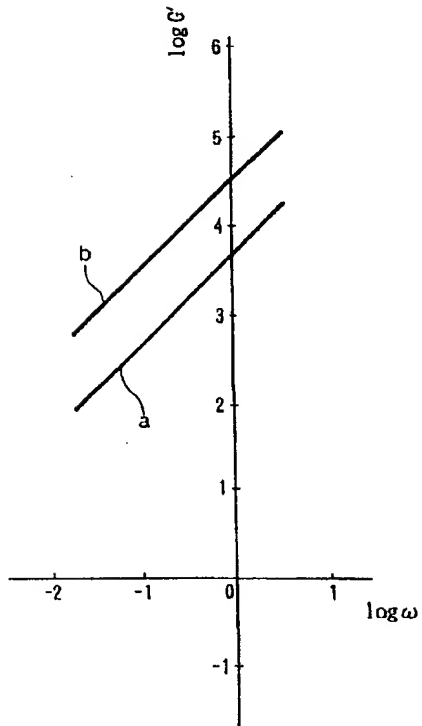
【図3】



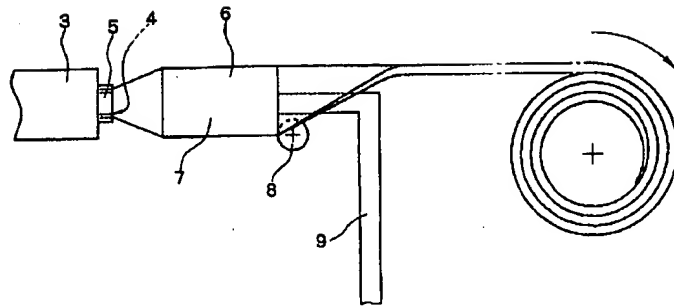
【図4】



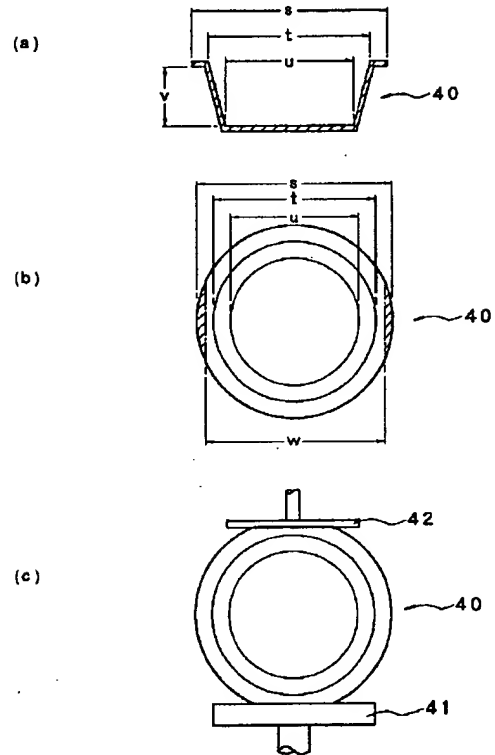
【図5】



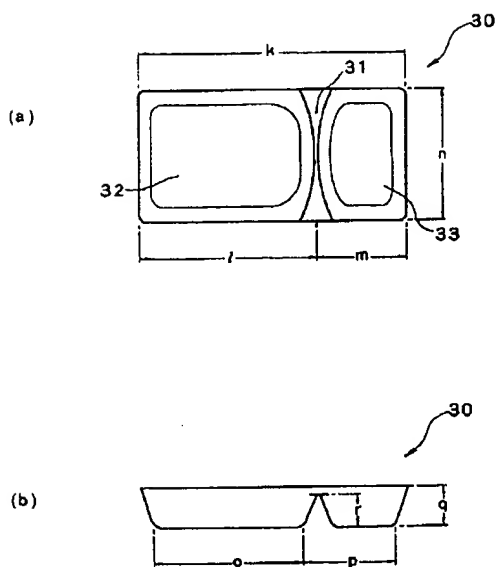
【図6】



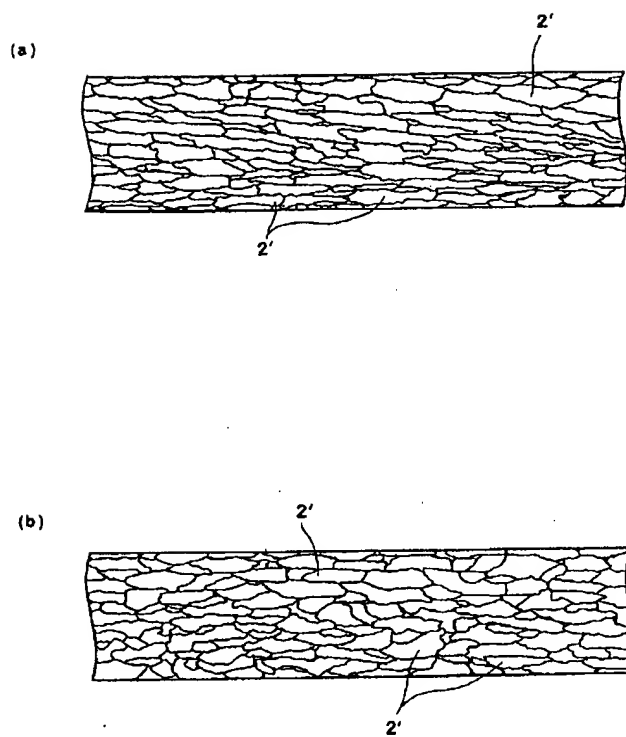
【図9】



【図8】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 平 晃暢
栃木県宇都宮市駒生町1078-4 カーサ・
アイ202号室